

BEST AVAILABLE COPY

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 6 月 2 5 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 8 0 6 4 8
Application Number:

[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 8 0 6 4 8]

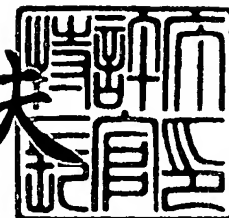
願 人 住友化学工業株式会社
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2 0 0 3 年 1 1 月 4 日

特許庁長官
Commissioner
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P155955

【提出日】 平成15年 6月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 61/00

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 佐藤 尚也

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 吉田 祐司

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 横田 明

【特許出願人】

 【識別番号】 000002093

 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100093285

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 久保山 隆

 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

 【識別番号】 100113000

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 中山 亨

 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多孔質有機膜形成用組成物

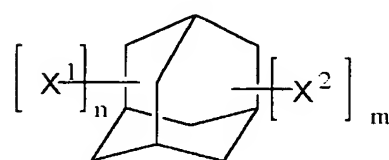
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の成分 (A) と成分 (B) とを含有することを特徴とする多孔質有機膜形成用組成物。

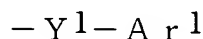
成分 (A) : 式 (1) で示される化合物

成分 (B) : 熱蒸散性化合物及び／または熱分解性ポリマー。



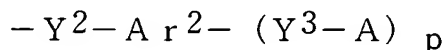
(1)

(式 (1) 中、 n は 2 ～ 16 の整数を表わし、 $m = 16 - n$ であり、 X^1 は、炭素数 2 ～ 6 のアルケニル基、炭素数 2 ～ 6 のアルキニル基、式 (2) で示される 1 価の有機基、式 (3) で示される 1 価の有機基、または式 (4) で示される 1 価の有機基を表わし、互いに同一でも異なってもよく、 X^2 は、水素原子またはハロゲン原子を表わすか、水酸基、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素数 1 ～ 6 のアルコキシ基、フェノキシ基、または置換されていてもよいアリール基を表わし、複数の場合は互いに同一でも異なってもよい。)



(2)

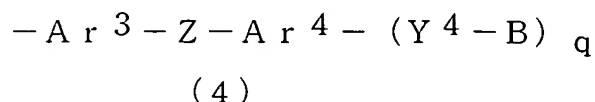
(式 (2) 中、 Y^1 は、炭素数 2 ～ 6 のアルケニレン基または炭素数 2 ～ 6 のアルキニレン基を表わし、 Ar^1 は置換されていてもよいアリール基を表わす。)



(3)

(式 (3) 中、 Y^2 は、単結合を表わすか、炭素数 1 ～ 6 のアルキレン基、炭素数 2 ～ 6 のアルケニレン基、または炭素数 2 ～ 6 のアルキニレン基を表わし、 Y^3 は、炭素数 1 ～ 6 のアルキレン基、炭素数 2 ～ 6 のアルケニレン基、または炭素数 2 ～ 6 のアルキニレン基を表わし、 Y^2 、 Y^3 のいずれかは炭素数 2 ～ 6 の

アルケニレン基または炭素数 2 ～ 6 のアルキニレン基であり、 Ar^2 は置換されていてもよいアリーレン基を表わし、A は、水素原子を表わすか、置換されていてもよいアリアル基を表わし、p は 1 ～ 5 の整数を表わし、p が 2 以上の場合、 Y^3 、A は同一でも異なってもよい。)



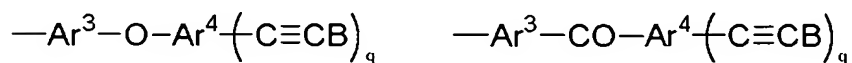
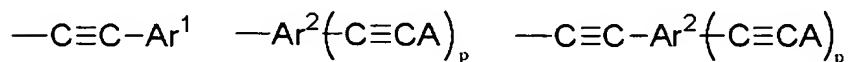
(式中、 Y^4 は、炭素数 2 ～ 6 のアルケニレン基または炭素数 2 ～ 6 のアルキニレン基を表わし、 Ar^3 、 Ar^4 は、置換されていてもよいアリーレン基を表わし、Z は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、または $-SO_2-$ を表わし、B は、水素原子を表わすか、置換されていてもよいアリアル基を表わし、q は 1 ～ 5 の整数を表わし、q が 2 以上の場合、 Y^4 、B は同一でも異なってもよい。)

【請求項 2】

X^1 が、炭素数 2 ～ 6 のアルキニル基、 Y^1 が炭素数 2 ～ 6 のアルキニレン基である式 (2) で示される 1 価の有機基、 Y^2 、 Y^3 のいずれかが炭素数 2 ～ 6 のアルキニレン基である式 (3) で示される 1 価の有機基、または、 Y^4 が炭素数 2 ～ 6 のアルキニレン基、Z が $-O-$ または $-CO-$ である式 (4) で示される 1 価の有機基である請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】

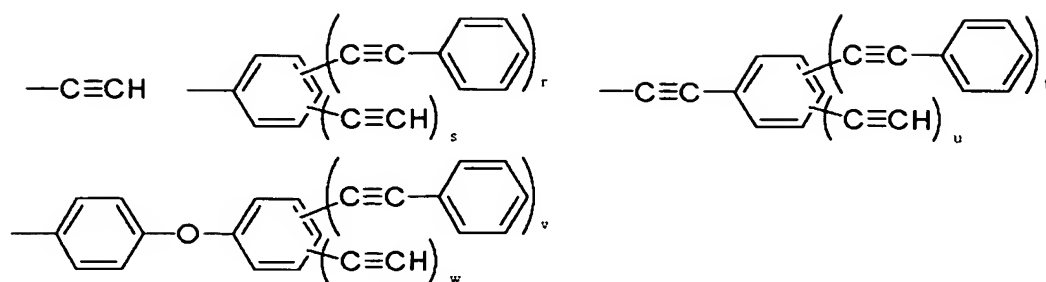
X^1 が、以下に示す 1 価の有機基である請求項 1 または 2 記載の組成物。



(上記の式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 、A、B、p、q は、前記と同じ意味を表わす。)

【請求項 4】

X^1 が、以下に示す 1 価の有機基である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の組成物。

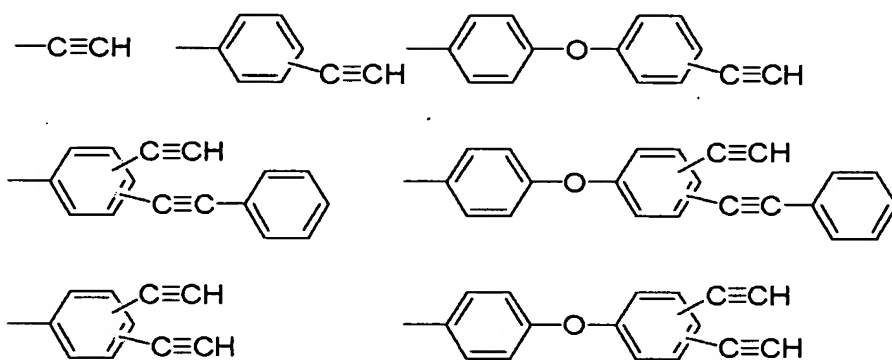


(式中、 r 、 s 、 t 、 u 、 v 、 w は0以上5以下の整数を表わし、 $r + s$ は1以上5以下であり、 $t + u$ は1以上5以下であり、 $v + w$ は1以上5以下である。

)

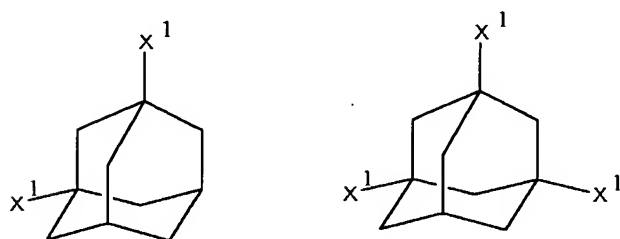
【請求項5】

X^1 が、以下に示す1価の有機基である請求項1～4のいずれかに記載の組成物。



【請求項6】

式(1)で示される化合物が、以下の式(5)で示される化合物のいずれかである請求項1～5のいずれかに記載の組成物。



(5)

(式中、 X^1 は、前記と同じ意味を表わす。)

【請求項7】

成分(A)の熱架橋開始温度を T_a 、成分(B)の熱蒸散または熱分解の開始

温度を T_b としたとき、 T_a と T_b が $T_a < T_b$ の関係を満足する請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 8】

熱分解性ポリマーが、スチレン、スチレンオキシド、 α -メチルスチレン、エチレンオキシド、およびプロピレンオキシドからなる群から選ばれる少なくとも 1 種のモノマーを重合して得たポリマーである請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 9】

成分 (B) の分子量が、GPC 分析におけるポリスチレン換算平均分子量で 50000 以下である請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 10】

さらに、以下の成分 (C) および／または成分 (D) を含有する請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の組成物。

成分 (C) : アミノ基、イミノ基、およびケチミノ基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の基を分子内に有するシランカップリング剤。

成分 (D) : 分子内に架橋性基を有する芳香族ポリマー

【請求項 11】

成分 (D) が、分子内に架橋性基を有するポリアリーレン類または分子内に架橋性基を有するポリアリーレンエーテル類である請求項 10 記載の組成物。

【請求項 12】

請求項 1 ～ 11 のいずれかに記載の組成物を基板に塗布した後、加熱処理する工程を含むことを特徴とする多孔質有機膜の製造方法。

【請求項 13】

酸素濃度 1 % 未満で加熱処理する請求項 12 記載の製造方法。

【請求項 14】

減圧下または不活性ガス雰囲気下で加熱処理する請求項 12 または 13 記載の製造方法。

【請求項 15】

請求項 12 ～ 14 のいずれかに記載の製造方法により得られる多孔質有機膜。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、多孔質有機膜形成用組成物に関する。

【0002】**【従来の技術】**

近年、半導体デバイスは配線微細化に伴って、電子信号の伝達速度が遅くなる、いわゆる配線遅延が問題となっている。配線遅延の問題を解決する方法としては、絶縁膜の性能を向上せしめて配線間の干渉を低減する方法などが挙げられる。絶縁膜の性能を向上せしめるため、より比誘電率が低い絶縁膜の開発が望まれている。

絶縁膜は多孔化して低密度化することにより、その比誘電率を低くすることができるが、絶縁膜には同時に半導体デバイス製造プロセスに耐えうる機械強度が要求される。

例えば、9, 9 (b i s - 3' , 4' - フェニルエチニル) フルオレンから得られる多孔質有機膜からなる絶縁膜が知られているが（特許文献1 参照）、その機械強度は十分なものとは言えなかった。

【0003】**【特許文献1】**

米国特許 6093636 号公報

【0004】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明の目的は、比誘電率が低く、機械強度に優れた絶縁膜を与える多孔質有機膜形成用組成物を提供することにある。

【0005】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、上記した問題を解決し得る多孔質有機膜形成用組成物を見出すべく、鋭意検討を重ねた結果、分子内に複数の不飽和結合を有するアダマントン誘導体と熱蒸散性化合物及び／または熱分解性ポリマーとを含有する多孔質有機

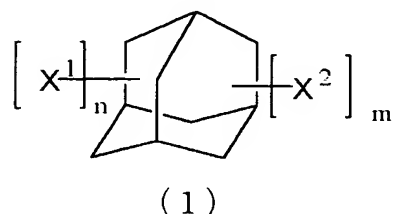
膜形成用組成物が、機械強度に優れた絶縁膜を与えることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0006】

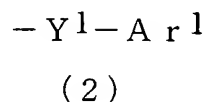
即ち、本発明は、以下の成分（A）と成分（B）とを含有することを特徴とする多孔質有機膜形成用組成物を提供するものである。

成分（A）：式（1）で示される化合物

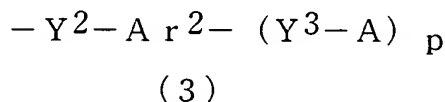
成分（B）：熱蒸散性化合物及び／または熱分解性ポリマー。



（式（1）中、 n は2～16の整数を表わし、 $m=16-n$ であり、 X^1 は、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数2～6のアルキニル基、式（2）で示される1価の有機基、式（3）で示される1価の有機基、または式（4）で示される1価の有機基を表わし、互いに同一でも異なってもよく、 X^2 は、水素原子またはハロゲン原子を表わすか、水酸基、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、フェノキシ基、または置換されていてもよいアリール基を表わし、複数の場合は互いに同一でも異なってもよい。）

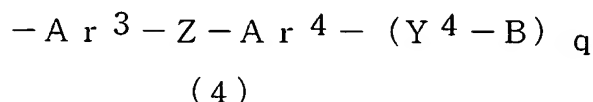


（式（2）中、 Y^1 は、炭素数2～6のアルケニレン基または炭素数2～6のアルキニレン基を表わし、 Ar^1 は置換されていてもよいアリール基を表わす。）



（式（3）中、 Y^2 は、単結合を表わすか、炭素数1～6のアルキレン基、炭素数2～6のアルケニレン基、または炭素数2～6のアルキニレン基を表わし、 Y^3 は、炭素数1～6のアルキレン基、炭素数2～6のアルケニレン基、または炭素数2～6のアルキニレン基を表わし、 Y^2 、 Y^3 のいずれかは炭素数2～6のアルケニレン基または炭素数2～6のアルキニレン基であり、 Ar^2 は置換され

ていてもよいアリーレン基を表わし、Aは、水素原子を表わすか、置換されていてもよいアリール基を表わし、pは1～5の整数を表わし、pが2以上の場合、Y³、Aは同一でも異なってもよい。)



(式中、Y⁴は、炭素数2～6のアルケニレン基または炭素数2～6のアルキニレン基を表わし、Ar³、Ar⁴は、置換されていてもよいアリーレン基を表わし、Zは、-O-、-CO-、-COO-、-S-、-SO-、または-SO₂-を表わし、Bは、水素原子を表わすか、置換されていてもよいアリール基を表わし、qは1～5の整数を表わし、qが2以上の場合、Y⁴、Bは同一でも異なってもよい。)

【0007】

上記の式(1)中、nは2～16の整数を表わし、m=16-nである。

X¹は、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数2～6のアルキニル基、式(2)で示される1価の有機基、式(3)で示される1価の有機基、または式(4)で示される1価の有機基を表わし、互いに同一であっても異なってもよい。

炭素数2～6のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ブタジニル基、ヘキセニル基などが挙げられ、二重結合の位置は特に限定されない。

炭素数2～6のアルキニル基としては、例えば、エチニル基、プロピニル基、ブチニル基、ヘキシニル基などが挙げられ、三重結合の位置は特に限定されない。

【0008】

式(2)中、Y¹は、炭素数2～6のアルケニレン基または炭素数2～6のアルキニレン基を表わし、Ar¹は置換されていてもよいアリール基を表わす。

炭素数2～6のアルケニレン基としては、例えば、ビニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基などが挙げられる。

炭素数2～6のアルキニレン基としては、例えば、エチニレン基、プロピニレン基、ブチニレン基、ブタジニレン基などが挙げられる。

置換されていてもよいアリール基としては、例えば、フェニル基、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基、エチルフェニル基、ジエチルフェニル基、トリメチルフェニル基、テトラメチルフェニル基、ペンタメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、ブロモフェニル基、ヨードフェニル基、ニトロフェニル基、シアノフェニル基、カルボキシフェニル基、メチルオキシカルボニルフェニル基、アミノフェニル基、ナフチル基、メチルナフチル基、ジメチルナフチル基、エチルナフチル基、ジエチルナフチル基、トリメチルナフチル基、テトラメチルナフチル基、ペンタメチルナフチル基、ヒドロキシナフチル基、メトキシナフチル基、エトキシナフチル基、フェノキシナフチル基、フルオロナフチル基、クロロナフチル基、ブロモナフチル基、ヨードナフチル基、ニトロナフチル基、シアノナフチル基、カルボキシナフチル基、メチルオキシカルボニルナフチル基、アミノナフチル基、ビフェニル基、アントラセニル基などが挙げられる。

【0009】

式(3)中、 Y^2 は、単結合を表わすか、炭素数1～6のアルキレン基、炭素数2～6のアルケニレン基、または炭素数2～6のアルキニレン基を表わし、 Y^3 は、炭素数1～6のアルキレン基、炭素数2～6のアルケニレン基、または炭素数2～6のアルキニレン基を表わし、 Y^2 、 Y^3 のいずれかは炭素数2～6のアルケニレン基または炭素数2～6のアルキニレン基である。

Ar^2 は置換されていてもよいアリーレン基を表わす。

Aは、水素原子を表わすか、置換されていてもよいアリール基を表わす。

pは1～5の整数を表わし、pが2以上の場合、 Y^3 、Aは、それぞれ同一であっても異なってもよい。

炭素数1～6のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ヘキシレン基などが挙げられる。

炭素数2～6のアルケニレン基、炭素数2～6のアルキニレン基、置換されていてもよいアリール基としては、前記と同じ基が挙げられる。

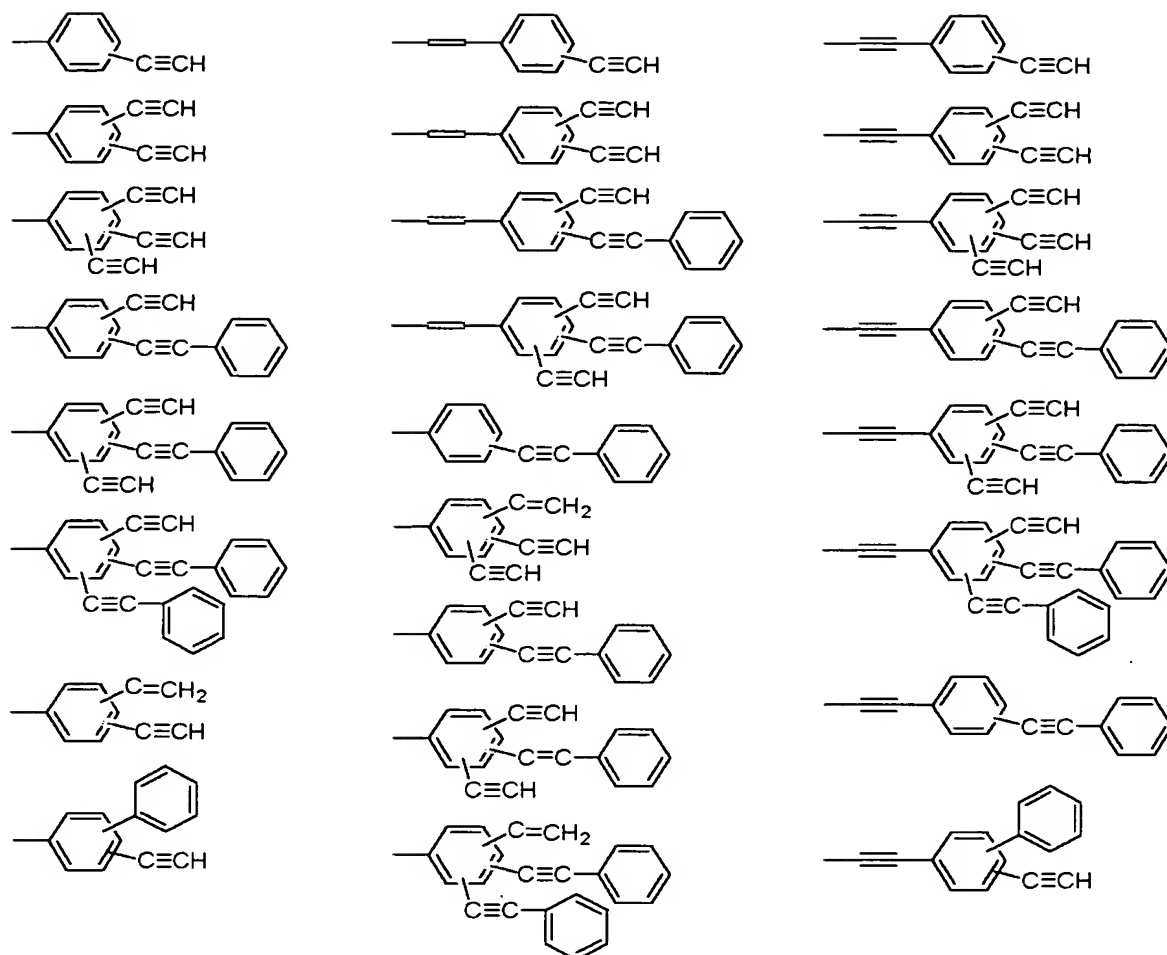
置換されていてもよいアリーレン基としては、例えば、フェニレン基、メチル

フェニレン基、ジメチルフェニレン基、エチルフェニレン基、ジエチルフェニレン基、トリメチルフェニレン基、テトラメチルフェニレン基、ペンタメチルフェニレン基などのアルキルフェニレン基、メトキシフェニレン基、エトキシフェニレン基などのアルコキシフェニレン基、フルオロフェニレン基、クロロフェニレン基、ブロモフェニレン基、ヨードフェニレン基などのハロフェニレン基、メチルナフチレン基、ジメチルナフチレン基、エチルナフチレン基、ジエチルナフチレン基、トリメチルナフチレン基、テトラメチルナフチレン基、ペンタメチルナフチレン基などのアルキルナフチレン基、メトキシナフチレン基、エトキシナフチレン基などのアルコキシナフチレン基、フルオロナフチレン基、クロロナフチレン基、ブロモナフチレン基、ヨードナフチレン基などのハロナフチレン基、ヒドロキシフェニレン基、フェノキシフェニレン基、ニトロフェニレン基、シアノフェニレン基、カルボキシフェニレン基、メチルオキシカルボニルフェニレン基、アミノフェニレン基、ナフチレン基、ヒドロキシナフチレン基、フェノキシナフチレン基、ニトロナフチレン基、シアノナフチレン基、カルボキシナフチレン基、メチルオキシカルボニルナフチレン基、アミノナフチレン基、ビフェニレン基、アントラセレン基などが挙げられる。

また、 p は 1～5 の整数を表わし、 p は 1 または 2 であることが好ましい。

【0010】

式(3)で示される 1 価の有機基としては、例えば、以下に示す基等が挙げられる。



【0011】

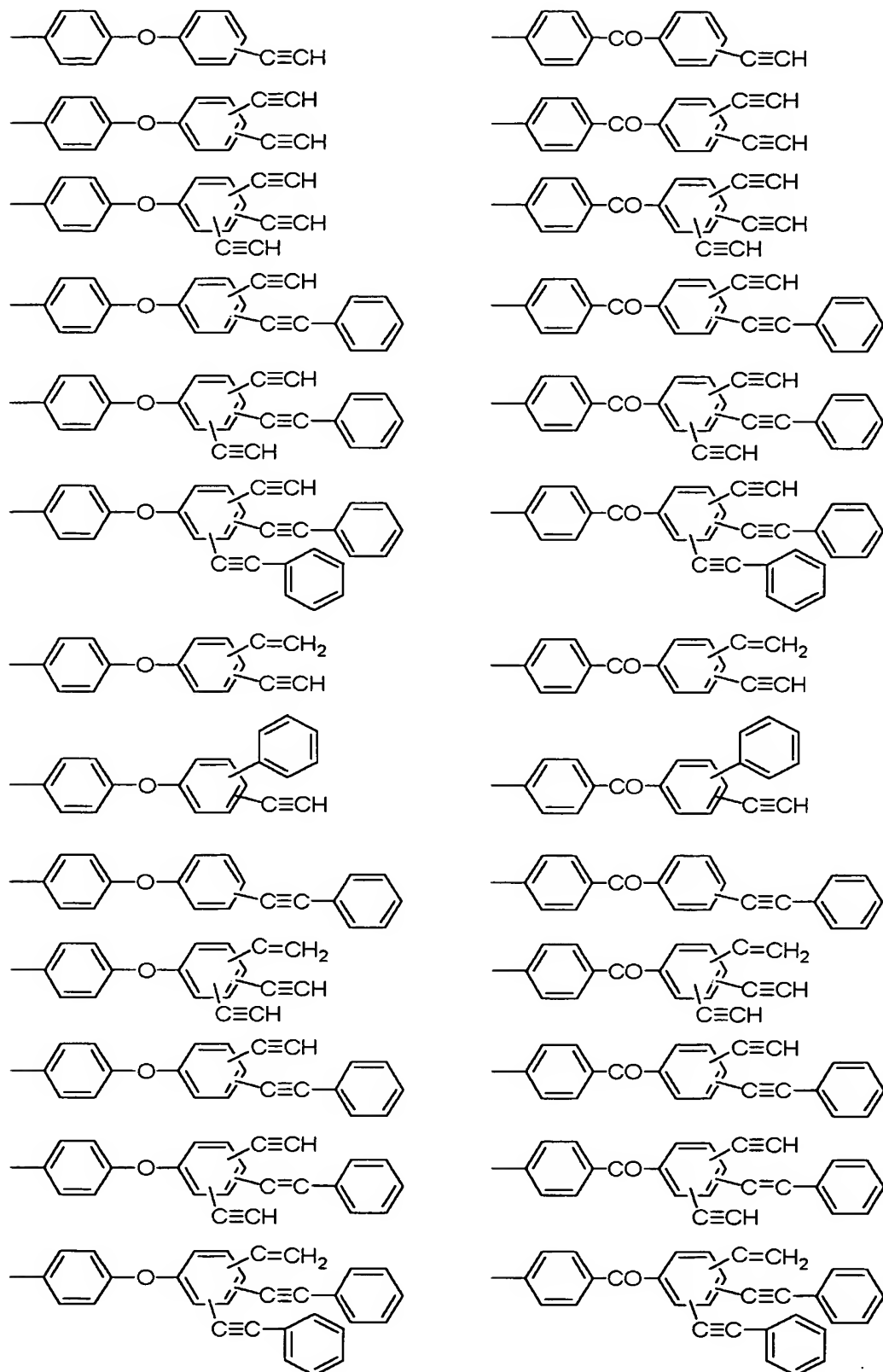
式(4)中、 Y^4 は、炭素数2～6のアルケニレン基または炭素数2～6のアルキニレン基を表わし、 Ar^3 、 Ar^4 は置換されていてもよいアリーレン基を表わし、 Z は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、または $-SO_2-$ を表わし、 B は、水素原子を表わすか、置換されていてもよいアリール基を表わし、 q は1～5の整数を表わし、 q が2以上の場合、 Y^4 、 B は、それぞれ同一であっても異なってもよい。

炭素数2～6のアルケニレン基、炭素数2～6のアルキニレン基、置換されてもよいアリーレン基、置換されていてもよいアリール基としては、前記と同じ基が挙げられる。

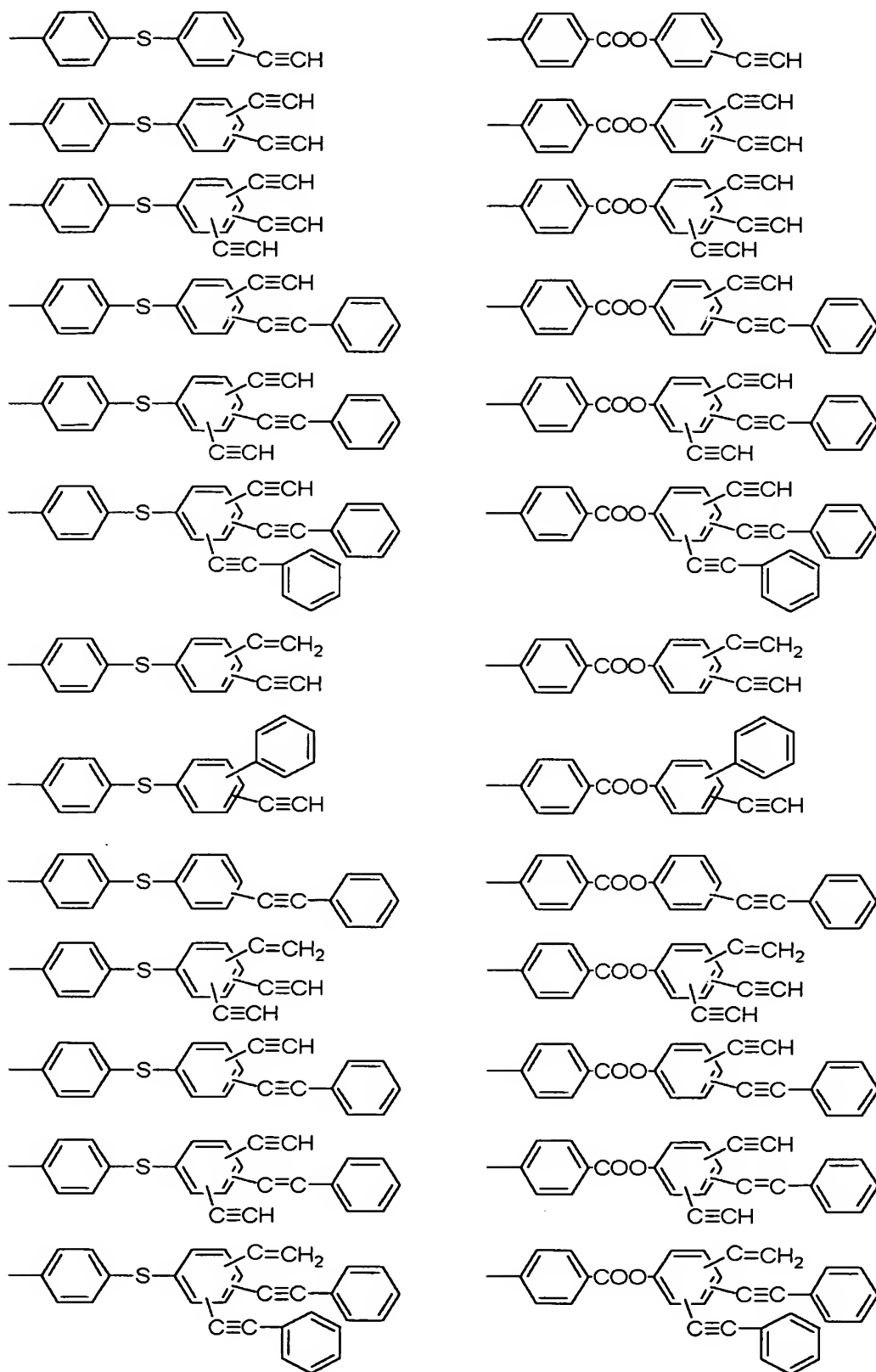
また、 q は1～5の整数を表わすが、特に q は1または2であることが好ましい。

【0012】

式(4)で示される1価の有機基としては、例えば、以下に示す基等が挙げられる。



【0013】



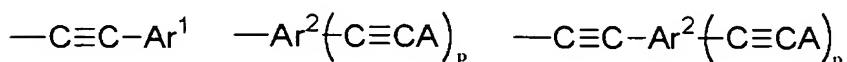
【0014】

X¹ は、炭素数 2～6 のアルキニル基、Y¹ が炭素数 2～6 のアルキニレン基である式 (2) で示される 1 価の有機基、Y²、Y³ のいずれかが炭素数 2～6 のアルキニレン基である式 (3) で示される 1 価の有機基、または、Y⁴ が炭素数 2～6 のアルキニレン基、Z が—O—または—CO—である式 (4) で示される 1 価の有機基であることが好ましい。

式 (4) 中、—Z—は比誘電率の観点から、より好ましくは—O—である。

【0015】

X¹ は、以下に示す 1 価の有機基であることがより好ましい。

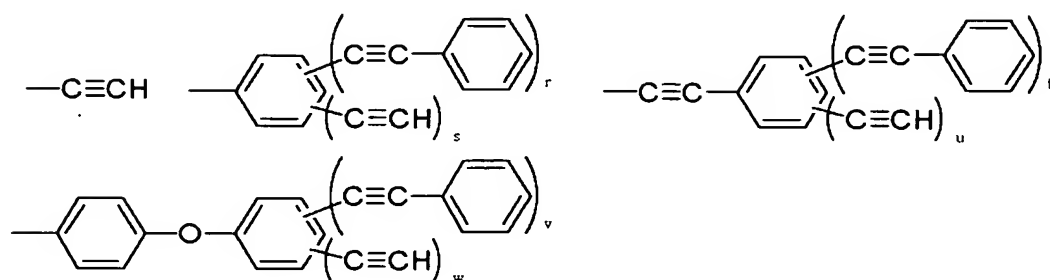


上記の式中、Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴、A、B、p、q は、前記と同じ意味を表わす。

X¹ が上記の式で示される 1 価の有機基である場合、アルキニレン基同士が反応して、芳香環、ポリビニレン骨格、またはポリアセチレン骨格を形成するため、得られる絶縁膜の機械的強度が高くなる傾向がある。

【0016】

X¹ は、以下に示す 1 価の有機基であることがさらに好ましい。

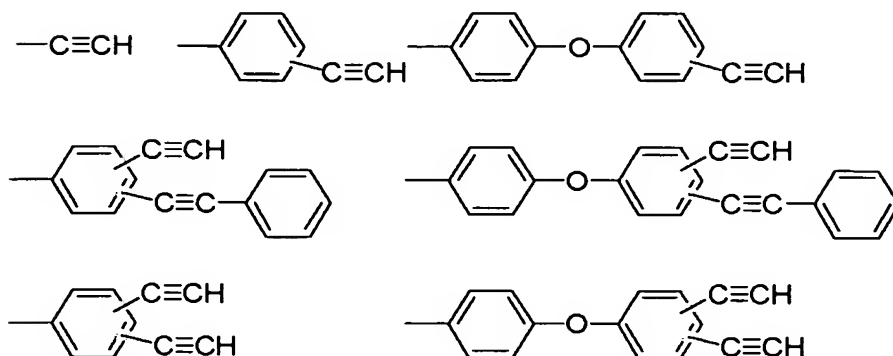


上記の式中、r、s、t、u、v、w は 0 以上 5 以下の整数を表わし、r + s は 1 以上 5 以下であり、t + u は 1 以上 5 以下であり、v + w は 1 以上 5 以下である。

X¹ が上記の式で示される 1 価の有機基である場合、分極性が低く、比誘電率が低い絶縁膜を得ることができる傾向がある。

【0017】

X¹ は、以下に示す 1 価の有機基であることが特に好ましい。



上記の式で示される 1 価の有機基を有する化合物は、その原料であるアセチレン、エチニルベンゼン、ジフェニルアセチレン、エチニルジフェニルアセチレンの入手が容易であることから、工業的に容易に製造することができる。

【0018】

X² は、水素原子またはハロゲン原子を表わすか、水酸基、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のアルキコシ基、フェノキシ基、または置換されていてもよいアリール基を表わし、複数の場合は互いに同一であっても異なってもよい。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

炭素数 1～6 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等が挙げられる。

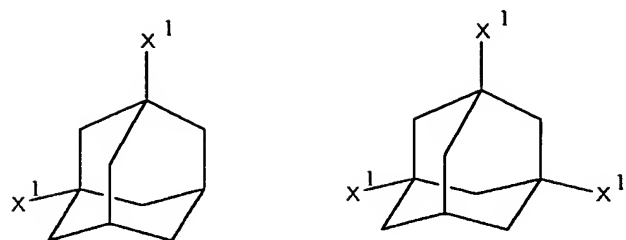
炭素数 1～6 のアルキコシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ヘキソキシ基等が挙げられる。

置換されていてもよいアリール基としては、前記と同じ基が挙げられる。

X² は、水素原子、水酸基、置換されていてもよいアリール基が好ましく、水素原子であることがより好ましい。

【0019】

式 (1) で示される化合物は、下記式 (5) で示される化合物のいずれかであることが好ましい。



(5)

式中、 X^1 は、前記と同じ意味を表わす。

X^1 はアダマンタン 1 分子に対して 2 ～ 3 個であることが、製造が容易であるため好ましい。

【0020】

アダマンタンを出発原料とし、式 (5) で示される化合物を製造する方法については、特に限定されない。

例えば、アダマンタンの橋かけメチン基を塩素、臭素、ヨウ素等によりハロゲン化した後、塩化アルミニウム、塩化スズ、塩化アンチモン、塩化チタン、臭化アルミニウム、臭化スズ、臭化アンチモン、臭化チタン等のルイス酸を触媒とし、ブロモベンゼン、ヨードベンゼン、ジブロモベンゼン、ジヨードベンゼン、ブロモジフェニルエーテル、ジブロモジフェニルエーテル等のハロゲン化アリールとカップリング反応せしめ、ハロゲン化アリールをアダマンタンのメチン基に結合させ、更に、アリール基に結合しているハロゲン基を、菌頭反応を用い、アセチレン、エチニルベンゼンとカップリングさせることで容易に得ることができる。特に、アセチレンとカップリングさせる場合には、トリメチルシリル基、トリブチルスズ基、1-ヒドロキシ-1-メチルエチル基等の保護基でアセチレン水素の 1 つを置換した化合物を用い、カップリング反応後、脱保護を行う方法を用いてもよい。

【0021】

本発明の多孔質有機膜形成用組成物に含まれる成分 (B) は、熱蒸散性化合物、熱分解性ポリマー、またはこれらの混合物である。

成分 (A) (式 (1) で示される化合物) の熱反応開始温度を T_a 、成分 (B) の熱蒸散または熱分解の開始温度を T_b としたとき、 T_a と T_b とは、 $T_a <$

Tb の関係を満たすことが好ましい。

また、半導体デバイス製造工程における薄膜形成工程等における熱処理が、銅配線への影響が少ない 400℃以下で実施されることから、Tb は $T_a < T_b$ の関係を満たし、400℃以下であることがより好ましい。

【0022】

熱蒸散性化合物としては、例えば、アダマンタン誘導体、ノルボルネン誘導体、ヒドロキシナフタレン誘導体、ヒドロキシアントラセン誘導体などが挙げられる。これらの中で、アダマンタン誘導体、ノルボルネン誘導体が好ましく使用される。

アダマンタン誘導体としては、例えば、アダマンタン、1-アダマンタノン、2-アダマンタノン、ビスアダマンタンエーテル、アダマンタンジイルジフェノール、アダマンタンジスチレン、2-アダマンチル-4-メチルフェノール、p-アダマンチルトルエン等が挙げられる。

ノルボルネン誘導体としては、例えば、ノルボルネン、ノルボルネンカルボキシアルデヒド、ノルボルネンカルボン酸、ノルボルナノン、ノルボルナジエン等が挙げられる。

これらの中で、2-アダマンタノン、ビスアダマンタンエーテル、アダマンタンジイルジフェノール、2-アダマンチル-4-メチルフェノール、p-アダマンチルトルエン、ノルボルナノンが、成分(A) (式(1)で示される化合物)との相溶性の観点から好ましく用いられる。

【0023】

熱分解性ポリマーとしては、例えば、オレフィン誘導体、ポリスチレン誘導体、ポリアルキレンオキシド誘導体、ポリアクリル酸誘導体、ポリメタクリル酸誘導体、ポリメタクリル酸誘導体、ポリアルキレングリコール誘導体、ポリオキシアエーテル、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート等が挙げられる。これらの中で、ポリスチレン誘導体、ポリアルキレンオキシド誘導体が好ましく使用される。

ポリスチレン誘導体としては、例えば、ポリスチレン、ポリビニルトルエン、ポリビニルキシレン、ポリ α -メチルスチレン、ポリ α -メチルビニルトルエン

、ポリ α -メチルビニルキシレン、ポリ α -エチルスチレン、ポリ α -エチルビニルトルエン、ポリ α -エチルビニルキシレンなどが挙げられ、これらの中で、ポリスチレン、ポリビニルトルエン、ポリ α -メチルスチレン、ポリ α -メチルビニルトルエンが好ましく、ポリスチレン、ポリ α -メチルスチレンがより好ましい。

ポリアルキレンオキシド誘導体としては、例えば、ポリオキシメチレン、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシイソプロピレンなどが挙げられ、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレンが好ましく使用される。これらは分解後のモノマーが250℃以上の温度で蒸散して、廃残を生じないため好適に用いられる。

【0024】

熱分解性ポリマーは、2種以上のモノマー類を重合させた共重合体であってもよい。該共重合体としては、例えば、ポリオキシメチレンーポリオキシエチレン共重合体、ポリオキシメチレンーポリオキシプロピレン共重合体、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン共重合体等のポリオキシアルキレン共重合体、スチレンーメタアクリレート共重合体などが挙げられる。

【0025】

熱蒸散性化合物または熱分解性ポリマーは、成分(A) (式(1)で示される化合物)との相溶性が良好に維持できる範囲で任意に選択することが可能であり、1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0026】

成分(B)熱分解性ポリマーのGPCによるポリスチレン換算重量平均分子量は、50000以下であることが好ましく、30000以下であることがより好ましく、10000以下であることがさらに好ましい。

該分子量が50000を超えると、形成される空隙が大きくなる傾向がある。

【0027】

成分(B)熱分解性ポリマーには、成分(A)との相溶性をさらに向上させるために、重合開始剤、変成剤、反応停止剤などが含まれていてもよい。

重合開始剤としては、例えば、金属アリール化合物、金属アルキル化合物等の

有機金属化合物、トリフェニルメチルカルボニウムイオンの塩、芳香環を有する過酸化物、芳香族環を有するアゾ化合物などが挙げられる。

変成剤としては、例えば、1, 1-ジフェニルエチレン、1, 2-ジフェニルエチレン（シス体、トランス体）、1, 1, 2-トリフェニルエチレン、1-ナフチル-1-フェニルエチレンなどが挙げられる。

反応停止剤としては、例えば、水、メタノール、ハロゲン化アルキル化合物、カルボニル化合物などが挙げられる。

【0028】

本発明の多孔質有機膜形成用組成物中の成分（A）配合量と成分（B）配合量との重量比は、99：1～1：99であることが好ましく、より好ましくは95：5～30：70であり、さらに好ましくは95：5～50：50である。

成分（A）の重量比が99を超えると、形成される空隙が少なくなり、十分に比誘電率が低下しない傾向があり、成分（B）の重量比が99を超えると、成分（A）と成分（B）との相溶性が悪化し、形成される空隙が大きくなる傾向がある。

【0029】

本発明の多孔質有機膜形成用組成物には、さらに添加剤を配合してもよい。

該添加剤としては、例えば、シランカップリング剤、チタンカップリング剤等のカップリング剤、界面活性剤、整泡剤、有機過酸化物等の触媒などが挙げられる。

特に本発明の多孔質有機膜形成用組成物から形成される有機膜を半導体デバイスにおける絶縁膜、保護膜として適用する場合、基板との密着性が高いことが好ましいことから、本発明の多孔質有機膜形成用組成物には成分（C）として、シランカップリング剤を配合することが好ましく、アミノ基、イミノ基、ケチミノ基を有するシランカップリング剤を配合することがより好ましい。

アミノ基、イミノ基、ケチミノ基を有するシランカップリング剤としては、例えば、アミノエチルトリメトキシシラン、アミノエチルトリエトキシシラン、アミノエチルトリアセトキシシラン、アミノエチルトリプロピオニルシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、アミノエ

チルアミノエチルトリメトキシシラン、アミノエチルアミノエチルトリエトキシシラン、メチルイミノエチルトリエトキシシラン、エチルイミノエチルトリエトキシシラン、ヘキシルイミノエチルトリエトキシシラン、フェニルイミノエチルトリエトキシシラン、ジメチルケチミノエチルトリエトキシシラン、メチルブチルケチミノエチルトリエトキシシラン、メチルフェニルケチミノトリエトキシシランなどが挙げられる。

シランカップリング剤の添加量は、成分(A)に対する重量比で0.01~40%であることが好ましく、0.1~20%であることがより好ましく、1~10%であることがさらに好ましい。

【0030】

また、本発明の多孔質有機膜形成用組成物には、さらに成分(D)として、分子内に架橋性基を有する芳香族ポリマーを配合してもよい。

成分(D)は、上記した成分(C)と共に配合してよいし、単独で配合してもよい。

成分(D): 分子内に架橋性基を有する芳香族ポリマーは、成分(A)と成分(B)との相溶性、多孔質有機膜形成用組成物から得られる絶縁膜の平坦性等の向上、膜厚の調節などの目的で配合される。

【0031】

分子内に架橋性基を有する芳香族ポリマーとしては、例えば、ポリフェニレン類、ポリアリミド類、ポリアリーレン類、ポリアリーレンエーテル、ポリアリーレンエーテルケトン、ポリアリーレンエーテルスルホン、ポリアリーレンエーテルアミド等のポリアリーレン類等が挙げられる。

これらの中で、ポリアリーレン類、ポリアリーレンエーテル類が耐熱性、絶縁性、溶剤に対する溶解性等が優れているため好ましく使用され、中でもエーテル結合を主鎖に有するポリマーであるポリアリーレンエーテル類が比誘電率3.0以下であるためより好ましく使用される。

【0032】

分子内に架橋性基を有する芳香族ポリマーは、ランダム共重合体でも、ブロック共重合体であってもよく、側鎖または末端基に他のポリマーを結合させたグラ

フト共重合体やブロック共重合体であってもよい。

架橋性基は、側鎖または末端基にあってもよい。

架橋性を有する基としては、シアネート基、プロパギル基、アリル基、ビニル基、エチニル基、フェニルエチニル基、アルキルシリル基、アルコキシシリル基などが挙げられ、エチニル基、フェニルエチニル基を分子内に有する芳香族ポリマーが好ましく使用される。

【0033】

分子内に架橋性基を有する芳香族ポリマーのGPCによるポリスチレン換算重量平均分子量は、10000以下であることが好ましく、より好ましくは5000以下であり、さらに好ましくは3000以下である。

【0034】

本発明の多孔質有機膜形成用組成物は、有機溶剤を配合して塗布液とすることができる。

該有機溶剤としては、該多孔質有機膜形成用組成物を溶解可能なものであれば特に限定されない。具体例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、1-ブタノール、2-エトキシメタノール、3-メトキシプロパノール等のアルコール系溶剤、アセチルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、3-ペンタノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル等のエステル系溶剤、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジオキサン、アニソール、フェネトール、ベラトロール、ジフェニルエーテル等のエーテル系溶剤、ベンゼン、トルエン、メシチレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶剤、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロエチレン、トリクロロエチレン等のハロゲン系溶剤、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジエチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド、N-メチルピロリドン等のアミド系溶剤、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素系溶剤などが挙げられ、これらは工業的に入手が容易であるため好適に使用される。

これらの中で、アニソール、フェネトール、メシチレン等のベンゼン環を有する有機溶剤が成分(A)、成分(B)の相溶性を向上させることができるため、好適に使用される。

【0035】

これらの有機溶剤は、(A)および(B)の溶解性、塗布液自体の塗布性が良好に維持できる範囲で任意に選択することが可能であり、1種または2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0036】

塗布液として用いる場合、 $\left[\frac{\text{成分(A)配合量} + \text{成分(B)配合量}}{\text{成分(A)配合量} + \text{成分(B)配合量} + \text{有機溶剤配合量}} \right] \times 100$ は、5～50%であることが好ましい。該濃度は、塗布膜の膜厚や段差埋め込み性改良等の目的に応じて適宜調整することができる。

【0037】

多孔質有機膜は、本発明の多孔質有機膜形成用組成物に有機溶剤を配合した塗布液を基板に塗布した後、架橋反応に次いで、温度が T_b (℃)以上であり、成分(A)が3次元重合した膜が熱分解しない範囲の温度で加熱処理を行なって、空隙を発生させることにより形成することができる。

加熱処理の温度範囲としては、250℃以上425℃以下であることが好ましく、300℃以上410℃以下であることがより好ましく、350℃以上400℃以下であることがさらに好ましい。

加熱処理の時間は、通常、1分から5時間の間で設定し、組成物によって最適な条件を適宜設定することが好ましい。

【0038】

基板としては、例えば、ガラス、石英、金属、セラミック、シリコン、GaAs、SiO₂、SiN、SiCなどの基板が挙げられる。

塗布の方法としては、例えば、スピンコーティング、ローラーコーティング、ディップコーティング、スプレー法などが挙げられる。

また、成分(A)を架橋せしめる方法としては、例えば、加熱処理法、紫外線照射法などが挙げられる。

加熱処理の方法としては、例えば、オーブン、ホットプレート、ファーネス炉などを使用する方法、RTP（ランプ加熱ヒーター）等によるキセノンランプを使用した光照射加熱などが挙げられる。

【0039】

加熱処理は、酸素濃度1%未満の雰囲気で行うことが好ましく、酸素濃度100ppm未満の雰囲気で行うことがより好ましい。

酸素濃度1%未満の雰囲気としては、例えば、減圧雰囲気、不活性ガス雰囲気、または真空下などを挙げることができる。

減圧雰囲気は、1～20Pa程度であることが好ましい。

不活性ガスとしては、例えば、ヘリウム、窒素、アルゴン等が挙げられる。

【0040】

本発明の多孔質有機膜形成用組成物を用いて得られる多孔質有機膜は、比較的低温で架橋可能であることから、短時間で容易に製造することが可能である。

得られた多孔質有機膜は低誘電率であり、耐熱性、耐薬品性、機械的強度に優れていることから、半導体などの電子材料用の絶縁膜として好適に使用される。

【0041】

【実施例】

以下に、本発明を実施例に基いて更に詳細に説明するが、本発明が実施例により限定されるものではないことは言うまでもない。

【0042】

製造例1

化合物A1の製造

200mL 4つ口フラスコにジブロモアダマンタン5.0g（17mmol）、臭化アルミニウム2.3g（9mmol）及びm-ジブロモベンゼン100mLを仕込み、60℃で10時間攪拌した。冷却後、反応液を濃塩酸10gを溶解させた氷水150gに添加し、攪拌後、水相を除去した。過剰ジブロモベンゼンを減圧蒸留で除去した後、残さに塩化メチレン100mLを添加・溶解させ、水及び食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥させた。乾燥剤をろ別後、エバポレータで塩化メチレンを濃縮し、メタノール100mLを加えて攪拌した。析出

した結晶をろ別し、減圧乾燥させた。この結晶 6.0 g を 200 mL 4 つ口フラスコに仕込み、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム 200 mg、トリフェニルホスフィン 400 mg、よう化銅（I）180 mg 及びトリエチルアミン 100 mL を加え、70～80℃まで昇温した。トリメチルシリルアセチレン 6.7 g を 1 時間かけて滴下し、同温度で 4 時間反応させた。冷却後、溶媒を留去し、残渣にジエチルエーテル 200 mL を加え、不溶塩をろ過した。ろ液を 1 N 塩酸、飽和食塩水および超純水で洗浄し、エーテル相を硫酸マグネシウムで乾燥させた。乾燥剤をろ別し、エーテルを留去し、残渣をカラム（固定相；シリカゲル 60、展開液；ヘキサン／塩化メチレン）で生成した。主生成物 5.9 g をメタノール 150 mL、テトラヒドロフラン 100 mL に溶解させ、炭酸カリウム 0.5 g を加え、室温で 4 時間攪拌した。溶媒を減圧留去し、残渣に塩化メチレン 200 mL、1 N 塩酸 100 mL を加え、攪拌後、塩酸相を除去した。塩化メチレン相を超純水 100 mL で 3 回洗浄し、塩化メチレン相から溶媒を留去・減圧乾燥し、ビス（ジエチニルフェニル）アダマンタン 3.2 g を得た。これを化合物 A 1 とする。

【0043】

製造例 2

化合物 A 2 の製造

1000 mL 4 つ口フラスコにジブromoアダマンタン 30.0 g（102 mmol）、ブromoベンゼン 160.2 g（1.02 mol）及びジクロロメタン 570 g を仕込み、氷水で 5℃まで冷却した。ここに、無水塩化鉄（III）0.83 g（5.1 mmol）を加え、12 時間かけて室温まで昇温しながら攪拌を続けた。反応液を 1 N 塩酸 300 g に添加し、攪拌後、水層を除去した。有機層を 1 N 塩酸 100 g で 1 回洗浄し、さらにイオン交換水 100 g で 4 回洗浄した。ジクロロメタンと過剰ブromoベンゼンを減圧蒸留で除去した後、残さにメタノール 300 g を加え、攪拌した。沈殿したオイル状物を取り出し、テトラヒドロフラン 30 g を加えて溶解させ、メタノール 300 g 中に滴下した。沈殿したオイル状物を取り出して減圧乾燥し、オイル状物を 38.5 g 得た。このオイル状物 37.4 g を 1000 mL 4 つ口フラスコに仕込み、テトラキス（トリフェニル

ホスフィン) パラジウム 4.36 g、よう化銅 (I) 1.44 g 及びトリエチルアミン 374 g を加え、オイル状物を溶解させた。ここに、トリメチルシリルアセチレン 41.2 g を 1 時間かけて滴下し、80℃まで昇温した。同温度で 8 時間反応させ、さらに室温まで冷却後、16 時間攪拌を続けた。不溶物を濾別し、トルエン 150 g で洗浄した。濾液と洗液を混合して濃縮し、残さをカラム (固定相; シリカゲル 60、展開液; ヘキサン/トルエン) で精製した。主生成物 7.80 g をメタノール 78 g、テトラヒドロフラン 234 g の混合溶媒に溶解させ、炭酸カリウム 1.65 g を加え、室温で 10 時間攪拌した。溶媒を減圧留去し、残さにトルエン 80 g、1 N 塩酸 30 g を加え、攪拌後、水層を除去した。さらに 1 N 塩酸 20 g を加え、攪拌後、水層を除去した。有機層をイオン交換水 30 mL で 3 回洗浄し、さらに、1% 酢酸水 30 g で 2 回、イオン交換水 30 mL で 4 回洗浄し、トルエンを減圧溜去下した。1, 3, 5-トリス (3/4-エチニルフェニル) アダマンタン 4.2 g を得た。これを化合物 A 2 とする。

【0044】

製造例 3

化合物 A 3 の製造

500 mL 4 口フラスコに 1, 3-ビス (4-ヒドロキシフェニル) アダマンタン 6.4 g (20 mmol)、1, 3-ジブromo-5-フルオロベンゼン 10.4 g (41 mmol) 及び炭酸カリウム 22.4 g (60 mmol)、トルエン 168 g、ジメチルスルホキシド 84 g を仕込み、120℃まで徐々に昇温し、この温度で 45 時間保温を続けた。室温まで冷却後、イオン交換水 150 g と酢酸 21 g を加え、攪拌後、水層を除いた。有機層をさらに 100 g のイオン交換水にて洗浄し、減圧濃縮した。ここにトルエン 20 g を加えて 60℃まで昇温させ、メタノール 70 g を加えて室温まで徐々に冷却した。析出した結晶を濾取し、メタノール 100 g で洗浄した。白色結晶として 1, 3-ビス (4- (3, 5-ジブromoフェニルオキシ) フェニル) アダマンタンを 15.4 g を得た。

1, 3-ビス (4- (3, 5-ジブromoフェニルオキシ) フェニル) アダマンタン 14.2 g (18 mmol) を 500 mL 4 口フラスコに仕込み、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム 0.62 g、よう化銅 (I) 0.2

1 g 及びトリエチルアミン 142 g とトルエン 100 g を加えた。ここに、トリメチルシリルアセチレン 10.6 g を 1 時間かけて滴下し、80℃まで昇温した。同温度で 40 時間反応させた。この間、12 時間目と 26 時間目にそれぞれ 3.7 g、3.6 g のトリメチルシリルアセチレンを加えた。室温まで冷却後、不溶物を濾別し、トルエン 120 g で洗浄した。濾液と洗液を混合して濃縮し、残さをカラム（固定相；シリカゲル 60、展開液；ヘキサン／トルエン）で精製した。主生成物として、12.6 g の 1, 3-ビス（4-（3, 5-ビス（トリメチルシリルエチニル）フェニルオキシ）フェニル）アダマンタンを得た。

1, 3-ビス（4-（3, 5-ビス（トリメチルシリルエチニル）フェニルオキシ）フェニル）アダマンタン 12.0 g（14 mmol）をメタノール 120 g、テトラヒドロフラン 240 g の混合溶媒に溶解させ、炭酸カリウム 1.93 g を加え、室温で 10 時間攪拌した。溶媒を減圧留去し、残さにトルエン 50 g を加え、酢酸 2.4 g、イオン交換水 25 g を加えて中和し、水層を除去した。有機層を 1 N 塩酸 20 g で 1 回、イオン交換水 25 mL で 4 回洗浄した。さらに、1% 酢酸水 30 g で 2 回、イオン交換水 20 mL で 4 回洗浄し、トルエンを減圧留去した。残さにメタノール 50 g を加えた。結晶を濾取し、メタノール 50 g で洗浄した。1, 3-ビス（4-（3, 5-ジエチニルフェニルオキシ）フェニル）アダマンタン 6.4 g を得た。これを化合物 A2 とする。

【0045】

製造例 4

ポリマー A4 の製造

500 mL 4 口フラスコに 9, 9-ビス（4-ジヒドロキシフェニル）フルオレン（28.0 g）、1-（フェニルエチニル）-3, 5-ジフルオロベンゼン（15.2 g）、 K_2CO_3 （29.6 g）、ジメチルスルホキシド（429 g）、トルエン（229 g）を投入し、還流脱水を行った後、180℃で 4 hr 反応を行った。その後、反応溶液をメタノール／酢酸溶液に加え、生成物を析出させた。析出した樹脂をろ過後、メタノール、水で洗浄、乾燥し樹脂を得た。該 $C\equiv C$ 結合含有芳香族ポリマーのポリスチレン換算重量平均分子量は約 8500 であり、これをポリマー A4 とする。

【0046】

製造例 5

熱分解性ポリマー B の製造

窒素置換したフラスコに、テトラヒドロフラン 284 重量部、 α -メチルスチレン 72 重量部を仕込んだ。攪拌下、 n -ブチルリチウム溶液 54 重量部をフラスコに滴下した。次いでフラスコを -60°C まで冷却し、30 分間攪拌した。次いで 1, 1-ジフェニルエチレンの 20% テトラヒドロフラン溶液 165 重量部をフラスコに滴下し、30 分間攪拌した。最後にメタノール 6 重量部を仕込み反応を停止させた。室温まで昇温し、得られた樹脂溶液を 4000 重量部のメタノールに滴下し、樹脂を沈殿させ、ろ過して取り出した。末端をジフェニルエチレンで修飾した重量平均分子量 1300 のポリ α -メチルスチレンが得られた。これを化合物 B とする。

【0047】

塗布液の調製

製造例 1～4 で得られた化合物 A1～A4 と製造例 5 で得られた熱分解性ポリマー B をアニソールで全固形分 15 重量%、固形分の重量比率を表 1 のように配合、溶解した。この溶液を、 $0.1\ \mu\text{m}$ PTFE フィルターで公知の方法により濾過し、塗布液 1～4 を調製した。

【0048】

実施例 1～4

調製された塗布液 1～8 を、4 インチシリコンウェハー上に約 1 ml 滴下した。その後、このウェハーを 500 rpm で 3 秒間スピンさせてから、2000 rpm の速度で 15 秒間スピンさせた。コーティングしたウェハーを 150°C で 1 分間焼き付けた。次いで、その焼き付けたウェハーを炉内で、窒素雰囲気中、 $400^{\circ}\text{C}/30$ 分保持することにより硬化させ、熱分解素子を分解させた。得られた硬化膜の比誘電率は、水銀プローブ法で、動作周波数 1 MHz の C-V 測定（エス・エス・エム社製、SSM495 型）を用い測定した。また、硬度、弾性率は、HYSITRON 社製 Hysitron Triboscope Micro mechanical Test 装置を用い測定した。結果を表 2 に示す。

【0049】

【表1】

	固形分配合重量比（全固形分濃度15重量％）				
	成分（A）				成分（B）
	A1	A2	A3	A4	B
塗布液1	70				30
塗布液2		65			35
塗布液3		65			35
塗布液4	26			39	35

【0050】

【表2】

	塗布液	k 値 (1MHz)	硬度 (GPa)	弾性率 (GPa)
実施例1	塗布液1	2.08	1.10	8.6
実施例2	塗布液2	1.93	0.48	5.0
実施例3	塗布液3	1.97	0.50	5.8
実施例4	塗布液4	2.28	0.40	6.0

【0051】

実施例1～3、及びポリマーを配合した実施例4の硬化膜の比誘電率は、1.9～2.3であり誘電率が大幅に低くなり、機械強度に優れる。

【0052】

【発明の効果】

本発明によれば、低誘電率かつ高強度の絶縁膜を形成し得る多孔質有機膜形成用組成物を提供することが可能となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

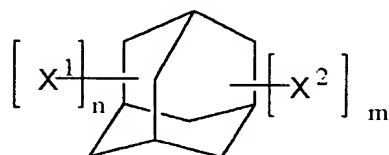
比誘電率が低く、機械強度に優れた絶縁膜を与える多孔質有機膜形成用組成物を提供する。

【解決手段】

以下の成分 (A) と成分 (B) とを含有することを特徴とする多孔質有機膜形成用組成物。

成分 (A) : 式 (1) で示される化合物

成分 (B) : 熱蒸散性化合物及び／または熱分解性ポリマー。



(1)

(式 (1) 中、 n は 2 ～ 16 の整数を表わし、 $m = 16 - n$ であり、 X^1 は、炭素数 2 ～ 6 のアルケニル基、炭素数 2 ～ 6 のアルキニル基、または 1 価の有機基を表わし、 X^2 は、水素原子またはハロゲン原子を表わすか、水酸基、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素数 1 ～ 6 のアルコキシ基、フェノキシ基、または置換されていてもよいアリール基を表わす。)

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 8 0 6 4 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 9 3]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号

氏 名

住友化学工業株式会社